

# Granules on the basis of pyrogenic silica, process for their preparation and use thereof

**Patent number:** EP0725037  
**Publication date:** 1996-08-07  
**Inventor:** DELLER KLAUS DR (DE); KRAUSE HELMFRIED (DE); MEYER JUERGEN DR (DE); KERNER DIETER DR (DE); HARTMANN WERNER DR (DE); LANSINK-ROTGERINK HANS DR (DE)  
**Applicant:** DEGUSSA (DE)  
**Classification:**  
- international: **B01J21/08; B01J35/10; C01B33/12; C09C1/30; B01J21/00; B01J35/00; C01B33/00; C09C1/28; (IPC1-7): C01B33/18**  
- european: **B01J21/08; B01J35/10; C01B33/12; C09C1/30D4D; C09C1/30D4F; C09C1/30D12**  
**Application number:** EP19960101193 19960129  
**Priority number(s):** DE19951003717 19950204; DE19961001415 19960117

## Also published as:

US5776240 (A1)  
JP8253309 (A)  
DE19601415 (A1)  
EP0725037 (B1)  
CN1134399 (C)

## Cited documents:

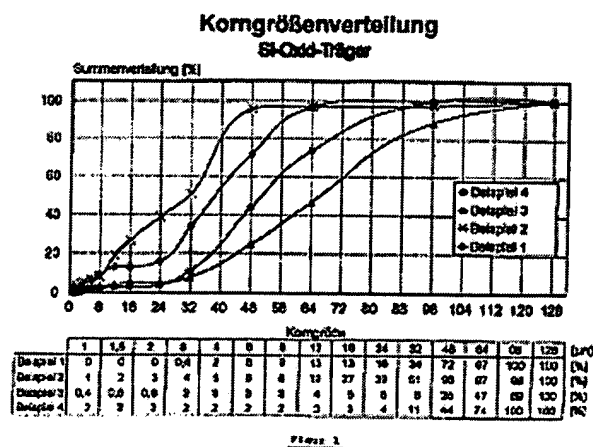
DE1209108  
EP0050902  
DE2831508  
EP0241647  
US2993809

BEST AVAILABLE COPY

Report a data error here

## Abstract of EP0725037

Granulates (I) based on pyrogenic silica are claimed, with the following physical properties: - mean particle dia.: 10-120 microns - BET surface: 40-400 m<sup>2</sup>/g - pore vol.: 0.5-2.5 ml/g - pore size distribution: less than 5% of total pore vol. with a pore dia. less than 5 nm, the rest meso- and macro-pores -pH: 3.6-8.5 - tamped density: 220-700 g/l. Also claimed is the prodn. of (I) by dispersing pyrogenic silica in water and spray drying the dispersion. The granules obtd. are then (a) heated for 1-8 hrs. at 150-1100 deg.C; or (b) silanised; or (c) heat-treated as in (a) and then silanised.



BEST AVAILABLE COPY

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 725 037 A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
07.08.1996 Patentblatt 1996/32

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C01B 33/18

(21) Anmeldenummer: 96101193.9

(22) Anmeldetag: 29.01.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IE IT NL PT

(30) Priorität: 04.02.1995 DE 19503717  
17.01.1996 DE 19601415

(71) Anmelder: DEGUSSA AG  
D-60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:  
• Deller, Klaus, Dr.  
D-63512 Hainburg (DE)

- Krause, Helmfried  
D-63517 Rodenbach (DE)
- Meyer, Jürgen, Dr.  
D-79618 Rheinfelden (DE)
- Kerner, Dieter, Dr.  
Midland Park, New Jersey 07432 (DE)
- Hartmann, Werner, Dr.  
D-64832 Babenhausen (DE)
- Lansink-Rotgerink, Hans, Dr.  
D-63864 Glattbach (DE)

(54) **Granulate auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Granulate auf Basis von Siliciumdioxid mit den  
Kenndaten:

Rest Meso- und Makro-  
poren

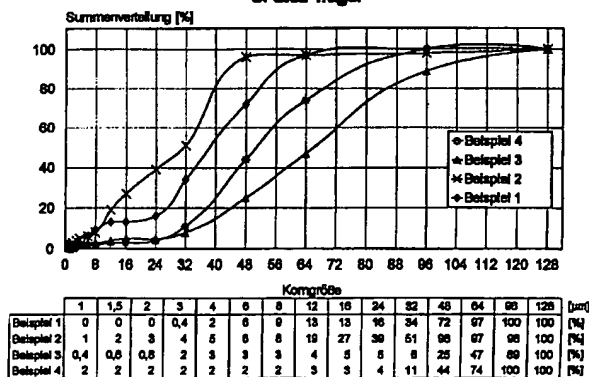
Mittlerer Korndurchmesser: 10 bis 120 µm  
BET-Oberfläche: 40 bis 400 m<sup>2</sup>/g  
Porenvolumen: 0,5 bis 2,5 ml/g  
Porengrößenverteilung: weniger als 5 % des  
Gesamtporenvolumens  
haben einen Porendurch-  
messer kleiner 5 nm,

pH-Wert: 3,6 bis 8,5  
Stampfdichte: 220 bis 700 g/l

Sie werden hergestellt, indem man Siliciumdioxid in  
Wasser dispergiert, sprühtrocknet, gegebenenfalls tem-  
pert und/oder silanisiert.

Die Granulate werden als Katalysatorträger eing-  
setzt.

**Korngrößenverteilung  
Si-Oxid-Träger**



Figur 1

EP 0 725 037 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Granulate auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid, das Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Katalysatorträger.

Es ist bekannt, pyrogene Kieselsäuren oder Siliciumdioxide mittels Hochtemperatur oder Flammenhydrolyse aus  $\text{SiCl}_4$  herzustellen (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seite 464 (1982)).

Pyrogene Siliciumdioxide zeichnen sich durch extreme Feinteiligkeit, hohe spezifische Oberfläche (BET), sehr hohe Reinheit, sphärische Teilchenform und das Fehlen von Poren aus. Aufgrund dieser Eigenschaften finden pyrogen hergestellte Siliciumdioxide zunehmend Interesse als Träger für Katalysatoren (Dr. Koth et al., Chem. Ing. Techn. 52, 628 (1980)). Für diese Verwendung wird das pyrogen hergestellte Siliciumdioxid auf mechanischem Wege mittels zum Beispiel Tablettiermaschinen verformt.

Es ist bekannt, pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid auch mittels Sprühtrocknung zu Sprühgranulaten zu verformen, um ein Ausgangsmaterial für Werkstoffe aus Sinterkeramik zu erhalten (DE-A 36 11 449).

Es ist weiterhin bekannt, pyrogen im Lichtbogen hergestelltes Siliciumdioxid mittels Sprühtrocknung zu Sprühgranulaten, die als Adsorptionsmittel oder auch als Katalysatorträger eingesetzt werden können, zu verformen (DE-A 12 09 108).

Es ist weiterhin bekannt, pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid einem Gelverfahren zu unterwerfen und anschließend mittels Sprühtrocknung zu Granulaten zu verformen. Diese Granulate werden nach der Beschichtung mit Chromoxid bei der Polymerisation von Ethylen eingesetzt (EP-A 0 050 902, US-A 4,386,016).

Es ist weiterhin bekannt, gefälltes Siliciumdioxid als Katalysatorträger für die katalytische Polymerisation von Olefinen einzusetzen (WO 91/09881).

Die bekannten Sprühgranulate des pyrogen hergestellten Siliciumdioxides haben den Nachteil, daß sie als Katalysatorträger bei zum Beispiel der Herstellung von Polyethylen nicht optimal geeignet sind.

Es bestand somit die Aufgabe, Sprühgranulate von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid, die als Katalysatorträger bei der Herstellung von Polyethylen eingesetzt werden können, zu entwickeln.

Gegenstand der Erfindung sind Granulate auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

Mittlerer Korndurchmesser:	10 bis 120 $\mu\text{m}$
BET-Oberfläche:	40 bis 400 $\text{m}^2/\text{g}$
Porenvolumen:	0,5 bis 2,5 $\text{ml/g}$
Porengrößenverteilung:	weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Porendurchmesser kleiner 5 nm, Rest Meso- und Makroporen
pH-Wert:	3,6 bis 8,5
Stampfdichte:	220 bis 700 $\text{g/l}$

Das erfindungsgemäße Granulat kann hergestellt werden, indem man pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühtrocknet und die erhaltenen Granulate bei einer Temperatur von 150 bis 1.100 °C während eines Zeitraumes von 1 bis 8 h tempert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Granulate auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

Mittlerer Korndurchmesser:	10 bis 120 $\mu\text{m}$
BET-Oberfläche:	40 bis 400 $\text{m}^2/\text{g}$
Porenvolumen:	0,5 bis 2,5 $\text{ml/g}$
Porengrößenverteilung:	weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Porendurchmesser kleiner 5 nm, Rest Meso- und Makroporen
pH-Wert:	3,6 bis 8,5
Stampfdichte:	220 bis 700 $\text{g/l}$

Das erfindungsgemäße Granulat kann hergestellt werden, indem man pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühtrocknet und die erhaltenen Granulate silanisiert. Zur Silanisierung können Halogensilane, Alkoxysilane, Silazane und/oder Siloxane eingesetzt werden.

Insbesondere können als Halogensilane die folgenden Stoffe eingesetzt werden:

Halogenorganosilane des Types  $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$   
 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$   
 $n = 1 - 20$

- Halogenorganosilane des Types  $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$   
 $X = Cl, Br$   
 $R' = \text{Alkyl}$   
 $n = 1 - 20$
- 5 Halogenorganosilane des Types  $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$   
 $X = Cl, Br$   
 $R' = \text{Alkyl}$   
 $n = 1 - 20$   
Halogenorganosilane des Types  $X_3Si(CH_2)_m-R'$
- 10  $X = Cl, Br$   
 $m = 0, 1 - 20$   
 $R' = \text{Alkyl, Aryl (z.B. } -C_6H_5)$   
 $-C_4F_9, -OCF_2-CHF-CF_3, -C_6F_{13}, -O-CF_2-CHF_2$   
 $-NH_2, -N_3, -SCN, -CH=CH_2,$
- 15  $-OOC(CH_3)C = CH_2$   
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$
- $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$
- 20  $-NH-COO-CH_3, -NH-COO-CH_2-CH_3, -NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$   
 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$   
Halogenorganosilane des Types  $(R)X_2Si(CH_2)_m-R'$   
 $X = Cl, Br$
- 25  $R = \text{Alkyl}$   
 $m = 0, 1 - 20$   
 $R' = \text{Alkyl, Aryl (z.B. } -C_6H_5)$   
 $-C_4F_9, -OCF_2-CHF-CF_3, -C_6F_{13}, -O-CF_2-CHF_2$   
 $-NH_2, -N_3, -SCN, -CH=CH_2,$
- 30  $-OOC(CH_3)C = CH_2$   
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$
- $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$
- 35  $-NH-COO-CH_3, -NH-COO-CH_2-CH_3, -NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$   
 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$   
Halogenorganosilane des Types  $(R)_2XSi(CH_2)_m-R'$   
 $X = Cl, Br$
- 40  $R = \text{Alkyl}$   
 $m = 0, 1 - 20$   
 $R' = \text{Alkyl, Aryl (z.B. } -C_6H_5)$   
 $-C_4F_9, -OCF_2-CHF-CF_3, -C_6F_{13}, -O-CF_2-CHF_2$   
 $-NH_2, -N_3, -SCN, -CH=CH_2,$
- 45  $-OOC(CH_3)C = CH_2$   
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$
- $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$
- 50  $-NH-COO-CH_3, -NH-COO-CH_2-CH_3, -NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$   
 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$
- Insbesondere können als Alkoxysilane die folgenden Stoffe eingesetzt werden:
- 55 Organosilane des Types  $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$   
 $R = \text{Alkyl}$   
 $n = 1 - 20$

Organosilane des Types  $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$

R = Alkyl

R' = Alkyl

n = 1 - 20

5 x+y = 3

x = 1,2

y = 1,2

Organosilane des Types  $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$

R = Alkyl

10 m = 0,1 - 20

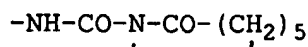
R' = Alkyl, Aryl (z.B.  $-C_6H_5$ )

$-C_4F_9$ ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$ ,  $-C_6F_{13}$ ,  $-O-CF_2-CHF_2$

$-NH_2$ ,  $-N_3$ ,  $-SCN$ ,  $-CH=CH_2$ ,

$-OOC(CH_3)C=CH_2$

15  $-OCH_2-CH(O)CH_2$



20  $-NH-COO-CH_3$ ,  $-NH-COO-CH_2-CH_3$ ,  $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$

$-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

Organosilane des Typs  $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$

R'' = Alkyl

25 x+y = 2

x = 1,2

y = 1,2

R' = Alkyl, Aryl (z.B.  $-C_6H_5$ )

30  $-C_4F_9$ ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$ ,  $-C_6F_{13}$ ,  $-O-CF_2-CHF_2$

$-NH_2$ ,  $-N_3$ ,  $-SCN$ ,  $-CH=CH_2$ ,

$-OOC(CH_3)C=CH_2$

$-OCH_2-CH(O)CH_2$



$-NH-COO-CH_3$ ,  $-NH-COO-CH_2-CH_3$ ,  $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$

$-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

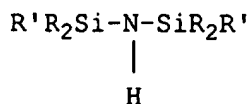
40

Bevorzugt kann man als Silanisierungsmittel das Silan Si 108  $[(CH_3O)_3Si-C_8H_{17}]$  Trimethoxyoctylsilan einsetzen.

Insbesondere können als Silazane die folgenden Stoffe eingesetzt werden:

Silazane des Types

45



50

R = Alkyl

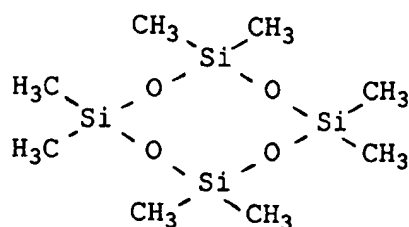
55 R' = Alkyl, Vinyl

sowie zum Beispiel Hexamethyldisilazan.

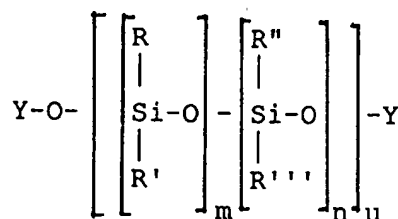
Insbesondere können als Siloxane die folgenden Stoffe eingesetzt werden:

Cyclische Polysiloxane des Types D 3, D 4, D 5

z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4



Polysiloxane bzw. Silikonöle des Types



25  $m = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$

$n = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$

$u = 0, 1, 2, 3, \dots \infty$

$\text{Y} = \text{CH}_3, \text{H}, \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \quad n=1-20$

$\text{Y} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$

30  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}, \text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$

$\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}) \quad n=1-20$

$\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, (\text{CH}_2)_n - \text{NH}_2, \text{H}$

$\text{R}' = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, (\text{CH}_2)_n - \text{NH}_2, \text{H}$

$\text{R}'' = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, (\text{CH}_2)_n - \text{NH}_2, \text{H}$

35  $\text{R}''' = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, (\text{CH}_2)_n - \text{NH}_2, \text{H}$

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Granulate auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten:

Mittlerer Korndurchmesser:	10 bis 120 $\mu\text{m}$
40 BET-Oberfläche:	40 bis 400 $\text{m}^2/\text{g}$
Porenvolumen:	0,5 bis 2,5 $\text{ml/g}$
Porengrößenverteilung:	weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Porendurchmesser kleiner 5 nm, Rest Meso- und Makroporen
Kohlenstoffgehalt:	0,3 bis 15,0 Gew.-%
45 pH-Wert:	3,6 bis 8,5
Stampfdichte:	220 bis 700 $\text{g/l}$

Vorzugsweise kann das erfindungsgemäße Granulat Meso- und Makroporen aufweisen, wobei das Volumen der Mesoporen 10 bis 80 % vom Gesamtporenvolumen ausmachen.

50 Der Kohlenstoffgehalt des erfindungsgemäßen Granulates kann 0,3 bis 15,0 Gew.-% betragen.

Die Teilchengrößenverteilung des erfindungsgemäßen Granulates kann 80 Vol.-% größer 8  $\mu\text{m}$  und 80 Vol.-% kleiner 96  $\mu\text{m}$  sein.

Der Anteil an Poren kleiner 5  $\mu\text{m}$  kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung maximal 5 %, bezogen auf das Gesamtporenvolumen, betragen.

55 Das erfindungsgemäße Granulat kann hergestellt werden, indem man pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühtrocknet, die erhaltenen Granulate bei einer Temperatur von 150 bis 1.100  $^{\circ}\text{C}$  während eines Zeitraumes von 1 bis 8 h tempert und anschließend silanisiert. Zur Silanisierung können dieselben Halogensilane, Alkoxysilane, Silazane und/oder Siloxane wie oben beschrieben eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid, vorzugsweise mittels Flammenhydrolyse aus Siliciumtetrachlorid hergestelltes Siliciumdioxid, in Wasser dispergiert, sprühtrocknet, die erhaltenen Granulate gegebenenfalls bei einer Temperatur von 150 bis 1.100 °C während eines Zeitraumes von 1 bis 8 h temperiert und/oder silanisiert.

Die Dispersion in Wasser kann eine Konzentration an Siliciumdioxid von 5 bis 25 Gew.-% aufweisen.

Die Sprühtrocknung kann man bei einer Temperatur von 200 bis 600 °C durchführen. Dabei kann man Scheibenzerstäuber oder Düsenzerstäuber einsetzen.

Die Temperung der Granulate kann man sowohl in ruhender Schüttung, wie zum Beispiel in Kammeröfen, als auch in bewegter Schüttung, wie zum Beispiel Drehrohtrockner, durchführen.

Die Silanisierung kann mit denselben Halogensilanen, Alkoxysilanen, Silazanen und/oder Siloxanen wie oben beschrieben durchgeführt werden, wobei das Silanisierungsmittel gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, gelöst sein kann.

Bevorzugt kann man als Silanisierungsmittel das Silan Si 108  $[(CH_3O)_3Si-C_8H_{17}]$  Trimethoxyoctylsilan einsetzen.

Die Silanisierung kann man durchführen, indem man das Granulat mit dem Silanisierungsmittel besprüht und das Gemisch anschließend bei einer Temperatur von 105 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h thermisch behandelt.

Eine alternative Methode der Silanisierung der Granulate kann man durchführen, indem man das Granulat mit dem Silanisierungsmittel in Dampfform behandelt und das Gemisch anschließend bei einer Temperatur von 200 bis 800 °C über einen Zeitraum von 0,5 bis 6 h thermisch behandelt.

Die thermische Behandlung kann unter Schutzgas, wie zum Beispiel Stickstoff, erfolgen.

Die Silanisierung kann man in beheizbaren Mischern und Trocknern mit Sprüheinrichtungen kontinuierlich oder ansatzweise durchführen. Geeignete Vorrichtungen können zum Beispiel sein: Pflugscharmischer, Teller-, Wirbelschicht- oder Fließbettrockner.

Durch die Variation der Einsatzstoffe, der Bedingungen bei der Sprühung, der Temperung und der Silanisierung kann man die physikalisch-chemischen Parameter der Granulate, wie die spezifische Oberfläche, die Korngrößenverteilung, das Porenvolumen, die Stampfdichte und die Silanolgruppen-Konzentration, Porenverteilung und pH-Wert innerhalb der angegebenen Grenzen verändern.

Die erfindungsgemäßen Granulate können als Träger für Polymerisations-Katalysatoren, insbesondere als Träger für Katalysatoren für die Herstellung von Polyethylen, eingesetzt werden.

Sie weisen vorteilhafterweise eine hohe Reinheit, eine hohe Thermostabilität, eine niedrige Silanolgruppenkonzentration, eine microsphärische Teilchenform der Primärpartikel und weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Porendurchmesser kleiner 5 nm.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Granulate als Katalysatorträger, insbesondere zur Herstellung von Polymerisationskatalysatoren. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die erfindungsgemäßen Granulate als Katalysatorträger für die Herstellung von Katalysatoren zur Herstellung von Polyethylen verwendet werden.

#### Beispiele

Als pyrogen hergestellte Siliciumdioxide werden Siliciumdioxide mit den folgenden physikalisch-chemischen Kenn-  
daten eingesetzt:

# EP 0 725 037 A1

	AEROSIL 90	AEROSIL 130	AEROSIL 150	AEROSIL 200	AEROSIL 300	AEROSIL 380	AEROSIL OX50	
5	CAS-Reg Nummer	112945-52-5 (alte Nr.: 7631-86-9)						
	Verhalten gegenüber Wasser	hydrophil						
10	Aussehen	lockeres weißes Pulver						
	Oberfläche nach BET <sup>1)</sup> m <sup>2</sup> /g	90 ± 15	130 ± 25	150 ± 15	200 ± 25	300 ± 30	380 ± 30	50 ± 15
15	Mittlere Größe der Primärteilchen mm	20	16	14	12	7	7	40
	Stampfdichte <sup>2)</sup> normale Ware g/l verdichtete Ware g/l (Zusatz "V")	ca. 80 -	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 50 ca. 120	ca. 130 -
20	Trocknungsverlust <sup>3)</sup> (2 h bei 105 °C) % bei Verlassen des Lieferwerkes	< 1,0	< 1,5	< 0,5 <sup>9)</sup>	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5
25	Glühverlust <sup>4)7)</sup> (2 h bei 1.000 °C) %	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	< 2,5	< 1
	pH-Wert <sup>5)</sup> (in 4%iger wäßriger Dispersion)	3,6 - 4,5	3,6 - 4,3	3,6 - 4,3	3,6 - 4,3	3,6 - 4,3	3,6 - 4,3	3,6 - 4,3
30	SiO <sub>2</sub> <sup>8)</sup> %	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8	> 99,8
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>8)</sup> %	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,08
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>8)</sup> %	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,01
35	TiO <sub>2</sub> <sup>8)</sup> %	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
	HCl <sup>8)11)</sup> %	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
	Siebrückstand <sup>6)</sup> (nach Mocker, 45 µm) %	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,2

- 1) in Anlehnung an DIN 66131
- 2) in Anlehnung an DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt)
- 3) in Anlehnung an DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21
- 4) in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23
- 5) in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24
- 6) in Anlehnung an DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20
- 7) bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz
- 8) bezogen auf die 2 Stunden bei 1.000 °C gegläute Substanz
- 9) spezielle vor Feuchtigkeit schützende Verpackung
- 10) in Wasser: Ethanol 1 : 1
- 11) HCl-Gehalt in Bestandteil des Glühverlustes

55

Zur Herstellung der Siliciumdioxide wird in eine Knallgasflamme aus Wasserstoff und Luft eine flüchtige Siliciumverbindung eingedüst. In den meisten Fällen verwendet man Siliciumtetrachlorid. Diese Substanz hydrolysiert unter dem Einfluß des bei der Knallgasreaktion entstehenden Wassers zu Siliciumdioxid und Salzsäure. Das Siliciumdioxid tritt nach dem Verlassen der Flamme in eine sogenannte Koagulationszone ein, in der die Aerosil-Primärteilchen und -



Primäraggregate agglomerieren. Das in diesem Stadium als eine Art Aerosol vorliegende Produkt wird in Zyklonen von den gasförmigen Begleitsubstanzen getrennt und anschließend mit feuchter Heißluft nachbehandelt.

- 5 Durch dieses Verfahren läßt sich der Rest-Salzsäuregehalt unter 0,025 % senken. Da das Siliciumdioxid am Ende dieses Prozesses mit einer Schüttdichte von nur ca. 15 g/l anfällt, wird eine Vakuumverdichtung angeschlossen, mit der Stampfdichten von ca. 50 g/l und mehr eingestellt werden können.

Die Teilchengrößen der Siliciumdioxide können mit Hilfe der Reaktionsbedingungen, wie zum Beispiel Flammentemperatur, Wasserstoff- oder Sauerstoffanteil, Siliciumtetrachloridmenge, Verweilzeit in der Flamme oder Länge der Koagulationsstrecke, variiert werden.

Die BET-Oberfläche wird gemäß DIN 66 131 mit Stickstoff bestimmt.

- 10 Das Porenvolumen wird rechnerisch aus der Summe von Mikro-, Meso- und Makroporenvolumen bestimmt. Die Bestimmung der Mikro- und Mesoporen erfolgt durch Aufnahme einer  $N_2$ -Isotherme und deren Auswertung nach BET, de Boer und Barret, Joyner, Halenda. Die Bestimmung der Makroporen  $D > 30$  nm erfolgt durch die Hg Porosimetrie. Für die Bestimmung der Makroporen wird die Probe 15 h bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet und bei Raumtemperatur im Vakuum entgast.

- 15 Für die Bestimmung der Mikro- und Mesoporen wird die Probe 15 h bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet und 1 h bei 200 °C im Vakuum entgast.

Die Silanolgruppenkonzentration wird mit der Lithiumalanatmethode bestimmt. Dabei werden die SiOH-Gruppen mit  $LiAlH_4$  umgesetzt und die bei dieser Reaktion entstehende Menge an Wasserstoff über den Druck bestimmt.

## 20 Meßprinzip

- Das Granulat wird in einen Vierhalskolben eingewogen. Der Kolben wird evakuiert und das Ölbad auf 150 °C aufgeheizt. Die Temperatur in dem Kolben (sie wird mit einem Innenthermometer kontrolliert) steigt bei dieser Ölbadtemperatur auf ca. 130 °C an. Der Druck während der Vorbehandlung wird mit einem Druckmeßgerät  $PI_2$  (TM 210, Fa. Leybold, Meßbereich  $10^3 - 10^{-3}$  mbar) erfaßt. Die Desorption des Wassers kann über die Druckmessung verfolgt werden. Zum Ende der Vorbehandlung (30 min bei Endtemperatur) muß ein Druck von weniger als  $10^{-2}$  mbar erreicht werden.

- Nach dem Ende der Vorbehandlung wird durch Schließen des Absperrhahns der evakuierte Kolben von der Vakuumanlage getrennt und auf Normaltemperatur gebracht. Die eigentliche Messung beruht darauf, daß über den Tropftrichter eine abgemessene Menge an  $LiAlH_4$ -Lösung in den Kolben gegeben wird und der Druckanstieg durch den sich bildenden Wasserstoff gemessen wird. Ist das Volumen des Kolbens bekannt, kann die Menge an  $H_2$  über das ideale Gasgesetz berechnet werden. Der Druck wird mit einem digitalen Meßgerät ( $PI_1$ ) erfaßt (MKS Instruments PR-2000), dessen Meßbereich zwischen 0 und 1 bar liegt.

- 35 Die eingesetzte  $LiAlH_4$ -Lösung (2 %  $LiAlH_4$  in Diethylenglykoldimethylether) ist vor Versuchsdurchführung zu entgasen, um leicht flüchtige Bestandteile, die die Druckmessung verfälschen, zu entfernen. Hierzu wird über eine zweite Vakuumpumpe der Druck über der Lösung im Tropftrichter bis auf den Dampfdruck gesenkt (3,7 mbar bei 22 °C), so daß die Flüssigkeit siedet. Durch eine Leermessung ohne Probe ist zu prüfen, ob die Lösung ausreichend entgast ist. Bei der Bestimmung des Wasserstoffdruckes ist mit dem Dampfdruck des Lösungsmittels zu korrigieren.

## 40 Auswertung

Die Eichung der Apparatur erfolgt derart, daß zunächst das Volumen des mit einem Schliffstopfen versehenen Tropftrichters durch Auslitern bestimmt wird. Das Volumen des Reaktionskolbens inklusive aller Anschlußleitungen bis zum Absperrhahn erhält man durch folgendes Experiment:

- 45 Der mit Luft bei Atmosphärendruck gefüllte Tropftrichter wird auf den evakuierten Kolben aufgesetzt. Anschließend wird durch Öffnen des Tropftrichterhahns für einen Druckausgleich zwischen beiden Volumina gesorgt. Der sich einstellende Druck wird vom digitalen Meßgerät angezeigt. Aus der Stoffbilanz erhält man das Volumen des Reaktionsgefäßes. Bei der derzeitigen Anordnung erhält man ein Volumen  $V_R = 243,8$  ml.

Die Molzahl des gebildeten Wasserstoffs erhält man aus den Gleichungen:

50

$$n = \frac{p \cdot V(kor)}{RT}$$

$$V_{kor} = V_R - V_{Feststoff} - V_{Lösung}$$

- 55 p ist der Druckanstieg im Reaktionskolben. Dieser Wert ist entsprechend dem Dampfdruck des Lösungsmittels (3,7 mbar bei 22 °C) zu korrigieren. Bei stark von 22 °C abweichenden Raumtemperaturen ist der Dampfdruck aus der Dampfdrucktabelle zu entnehmen. Die Probeneinwaage ist zweckmäßigerweise so zu wählen, daß für p ein Wert zwischen 200 und 800 mbar erhalten wird. In diesem Fall wirken sich geringere Änderungen des Dampfdruckes durch Temperaturschwankungen kaum noch auf das Ergebnis aus.

Das Volumen des Reaktionsgefäßes ist um das Feststoffvolumen und um das Volumen der eingebrachten Lösung zu korrigieren. Erstes ergibt sich aus Einwaage und Dichte, letzteres wird am Tropftrichter abgelesen.

Die Silanolgruppendichte erhält man schließlich über die Gleichung:

$$d = \frac{n \cdot N_L}{F}$$

$N_L$ : Lohschmidt-Zahl

F: Oberfläche des eingewogenen Feststoffes

10 Die Proben werden wie folgt behandelt:

1 h Ausheizen bei 120 °C und 0,2 mbar; Abkühlen auf 60 °C; Zugabe von  $\text{LiAlH}_4$ ; nach 10 min Ablesen der entstandenen Druckdifferenz.

Die Korngrößenverteilung wird mittels des laseroptischen Korngrößenanalysators Cilas Granulametre 715 bestimmt.

15 Das Stampfvolumen wird in Anlehnung an ASTM D 4164-88 bestimmt.

Geräte: Stampfvolumeter STA V 2003 der Fa. Engelsmann nach DIN 53194, Abs. 5.2. b-f  
Meßzylinder 250 ml, Teilstriche je 2 ml  
Waage mit Fehlergrenze max.  $\pm 0,1$  g

20

#### Durchführung

Stelle das Zählerwerk des Stampfvolumeters auf 1000 Hübe. Tariere den Meßzylinder.

Fülle Granulat in den Meßzylinder bis zu 250 ml Marke. Notiere die Einwaage ( $\pm 0,1$  g).

25 Spanne den Meßzylinder in das Stampfvolumeter und schalte das Gerät ein.

Stampfende → Gerät schaltet nach 1000 Hüben automatisch ab.

Lese das gestampfte Schüttvolumen auf 1 ml genau ab.

#### Berechnung

30

E: Granulateinwaage in g

V: Abgelesenes Volumen in ml

W: Wassergehalt in Gew.-% (bestimmt nach Prüfvorschrift P001)

35

$$\text{Stampfdichte} = \frac{E \times (100 - W)}{V \times 100}$$

Der pH-Wert wird in 4 %iger wäßriger Dispersion bestimmt, bei hydrophoben Katalysatorträgern in Wasser: Ethanol 1 : 1.

#### Herstellung der erfindungsgemäßen Granulate

Das pyrogen hergestellte Siliciumdioxid wird in vollentsalztem Wasser dispergiert. Dabei wird ein Dispergieraggregat verwendet, das nach dem Rotor/Stator-Prinzip arbeitet. Die entstehenden Suspensionen werden sprühgetrocknet. Die Abscheidung des Fertigproduktes erfolgt über Filter oder Zyklon.

45 Die Temperung der Sprühgranulate erfolgt in Muffelöfen.

Die sprühgetrockneten und eventuell getemperten Granulate werden zur Silanisierung in einem Mischer vorgelegt und unter intensivem Mischen gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Silan Si 108 (Trimethoxyoctylsilan) oder HMDS (Hexamethyldisilazan) besprüht. Nachdem das Sprühen beendet ist, wird noch 15 bis 30 min nachgemischt und anschließend 1 bis 4 h bei 100 bis 400 °C getempert.

50 Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert sein. Das eingesetzte Silanisierungsmittel kann in einem Lösungsmittel, wie zum Beispiel Ethanol, gelöst sein.

55

	<i>Beispiel</i>	<i>Vergleich 1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>Vergleich 5</i>
5	<b>Ausgangs-Aerosil</b>	<b>380</b>	<b>380</b>	<b>380</b>	<b>380</b>	<b>380</b>
	<b>Daten zur Sprühtrocknung</b>					
	Menge H <sub>2</sub> O (kg)	10	10	105	105	15
	Menge Aerosil (kg)	1,5	1,5	14,7	14,7	1,5
10	Zerstäubung mit	Scheibe	Scheibe	Scheibe	Scheibe	Scheibe
	Betriebstemperatur	(°C) 380	380	380	440	380
	Ablufttemperatur (°C)	105	105	105	108	105
15	Abscheidung	Filter	Filter	Filter	Filter	Zyklon
	<b>Daten Temperung (h/°C)</b>	-	-	2/700	2/700	-
	<b>Daten zur Modifizierung der Oberfläche</b>					
	Reagenz	-	Si 108	Si 108	HMDS	-
20	Menge [g/100 g Aerosil]	-	25	25	20	-
	Wassermenge [g/100 g Aerosil]	-	-	5	5	-
	Temperatur (h)	-	2	2	4	-
25	Temperatur (°C)	-	120	120	140	-
	<b>Physikalisch-chemische Daten</b>					
	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	350	197	189	212	277
	Porenvolumen (ml/g)	2,09	1,69	1,55	1,68	1,69
30	Porenvolumen der Poren nm in % des Gesamtvolumens	< 5 n.b.	1,8	n.b.	n.b.	n.b.
	Mesoporen 2-30 nm (ml/g)	1,34	1,04	1,12	1,17	0,66
	Makroporen > 30 nm (ml/g)	0,75	0,65	0,43	0,51	1,03
35	Korngröße d <sup>50</sup> (µm)	38	40	66	53	39
	Stampfvolumen (g/l)	320	390	420	370	260
	pH-Wert	4,7	5,0	5,6	7,2	4,8
40	Kohlenstoffgehalt %	-	10,9	10,4	3,8	-
	Silanolgruppenkonzentration (mmol OH/g)	1,80	1,18	0,74	0,37	1,50

	<i>Beispiel</i>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>Vergleich 9</b>	<b>10</b>
5	<b>Ausgangs-Aerosil</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>300</b>	<b>0 x 50</b>	<b>0 x 50</b>
	<b>Daten zur Sprühtrocknung</b>					
	Menge H <sub>2</sub> O (kg)	15	105	105	10	10
	Menge Aerosil (kg)	1,5	14,7	14,7	1,5	1,5
10	Zerstäubung mit	Scheibe	Einstoffdüse	Zweistoffdüse	Scheibe	Scheibe
	Betriebstemperatur	(°C) 380	440	440	380	380
	Ablufttemperatur (°C)	105	108	108	105	105
15	Abscheidung	Zyklon	Filter	Filter	Zyklon	Zyklon
	<b>Daten Temperung (h/°C)</b>			2/700		
	<b>Daten zur Modifizierung der Oberfläche</b>					
	Reagenz	HMDS	Si 108	HMDS	-	HMDS
20	Menge [g/100 g Aerosil]	15	25	20	-	3
	Wassermenge [g/100 g Aerosil]	5	5	5	-	-
	Temperzeit (h)	4	2	4	-	5
25	Temperatur (°C)	140	120	140	-	140
	<b>Physikalisch-chemische Daten</b>					
	BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	222	180	195	46	41
	Porenvolumen (ml/g)	1,79	1,49	1,51	0,73	0,68
30	Porenvolumen der Poren nm in % des Gesamtvolumens	< 5 n.b.	1,8	n.b.	n.b.	n.b.
	Mesoporen 2-30 nm (ml/g)	0,78	0,60	0,60	0,08	0,09
	Makroporen > 30 nm (ml/g)	1,01	0,89	0,91	0,65	0,59
35	Korngröße d <sup>50</sup> (µm)	32	40	43	21	21
	Stampfvolumen (g/l)	290	320	300	540	570
	pH-Wert	6	5,2	6,9	5,3	7,4
40	Kohlenstoffgehalt %	2,7	9,3	3,3	-	0,5
	Silanolgruppenkonzentration (mmol OH/g)	0,61	1,15	0,40	0,29	0,14

45

50

55

<i>Beispiel</i>	<i>Vergleich 11</i>	<i>12</i>	<i>Vergleich 13</i>	<i>14</i>
<b>Ausgangs-Aerosil</b>	<b>130</b>	<b>130</b>	<b>200</b>	<b>200</b>
<b>Daten zur Sprühtrocknung</b>				
Menge H <sub>2</sub> O (kg)	15	15	15	15
Menge Aerosil (kg)	1,5	1,5	1,5	1,5
Zerstäubung mit	Scheibe	Scheibe	Scheibe	Scheibe
Betriebstemperatur (°C)	380	380	380	380
Ablufttemperatur (°C)	105	105	105	105
Abscheidung	Zyklon	Zyklon	Zyklon	Zyklon
<b>Daten Temperung (h/°C)</b>				
<b>Daten zur Modifizierung der Oberfläche</b>				
Reagenz	-	HMDS	-	HMDS
Menge [g/100 g Aerosil]	-	5	-	7
Wassermenge [g/100 g Aerosil]	-	-	-	-
Temperzeit (h)	-	5	-	5
Temperatur (°C)	-	140	-	140
<b>Physikalisch-chemische Daten</b>				
BET-Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	131	111	196	153
Porenvolumen (ml/g)	1,92	1,62	2,25	2,04
Porenvolumen der Poren < 5 nm in % des Gesamtvolumens	n.b.	1,7	n.b.	0,9
Mesoporen 2-30 nm (ml/g)	0,24	0,24	0,46	0,47
Makroporen > 30 nm (ml/g)	1,68	1,38	1,79	1,57
Korngröße d <sup>50</sup> (µm)	20	20	14	14
Stampfvolumen (g/l)	250	280	230	240
pH-Wert	4,8	7,3	4,8	7,2
Kohlenstoffgehalt %	-	1,3	-	1,7
Silanolgruppenkonzentration (mmol OH/g)	0,83	0,44	1,16	0,56

Die Teilchengrößenverteilung der gemäß den Beispielen 1 bis 14 erhaltenen Granulate werden in den Figuren 1 bis 4 tabellarisch und graphisch dargestellt.

Die Beispiele 1, 5, 9, 11 und 13 sind Vergleichsbeispiele gemäß dem Stand der Technik (DE-A 36 11 449 Liu).

Beispiele für die Anwendung der erfindungsgemäßen Granulate als Katalysatorträger bei der Herstellung von Polyethylen

Bezogen auf die Aktivkomponente Titan erzielten die Katalysatoren in der Polymerisation von Ethylen folgende Resultate:

Katalysator auf Träger Beispiel	Ausbeute kg PE/g Ti	Bemerkung
Beispiel 1	292	nur sprühgetrockneter Träger gemäß Beispiel 1
Beispiel 2	360	chemisch behandelter Träger gemäß Beispiel 4
Beispiel 3	376	thermisch und chemisch behandelter Träger gemäß Beispiel 6

### Patentansprüche

1. Granulate auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid mit den folgenden physikalischchemischen Kenn-  
daten:

Mittlerer Korndurchmesser: 10 bis 120  $\mu\text{m}$   
 BET-Oberfläche: 40 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$   
 Porenvolumen: 0,5 bis 2,5  $\text{ml/g}$   
 Porengrößenverteilung: weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Porendurchmesser  
 kleiner 5 nm, Rest Meso- und Makroporen  
 pH-Wert: 3,6 bis 8,5  
 Stampfdichte: 220 bis 700  $\text{g/l}$

2. Verfahren zur Herstellung der Granulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man pyrogen hergestell-  
tes Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühgetrocknet und die erhaltenen Granulate bei einer Temperatur von 150  
bis 1.100  $^{\circ}\text{C}$  während eines Zeitraumes von 1 bis 8 h temperiert.

3. Granulate auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid mit den folgenden physikalischchemischen Kenn-  
daten:

Mittlerer Korndurchmesser: 10 bis 120  $\mu\text{m}$   
 BET-Oberfläche: 40 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$   
 Porenvolumen: 0,5 bis 2,5  $\text{ml/g}$   
 Porengrößenverteilung: weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Porendurchmesser  
 kleiner 5 nm, Rest Meso- und Makroporen  
 pH-Wert: 3,6 bis 8,5  
 Stampfdichte: 220 bis 700  $\text{g/l}$

4. Verfahren zur Herstellung der Granulate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man pyrogen hergestell-  
tes Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühgetrocknet und die erhaltenen Granulate silanisiert.

5. Granulate auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid mit den folgenden physikalischchemischen Kenn-  
daten:

Mittlerer Korndurchmesser: 10 bis 120  $\mu\text{m}$   
 BET-Oberfläche: 40 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$   
 Porenvolumen: 0,5 bis 2,5  $\text{ml/g}$   
 Porengrößenverteilung: weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens haben einen Porendurchmesser  
 kleiner 5 nm, Rest Meso- und Makroporen  
 pH-Wert: 3,6 bis 8,5  
 Stampfdichte: 220 bis 700  $\text{g/l}$

6. Verfahren zur Herstellung der Granulate nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man pyrogen hergestell-  
tes Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühgetrocknet, die erhaltenen Granulate bei einer Temperatur von 150 bis  
1.100  $^{\circ}\text{C}$  während eines Zeitraumes von 1 bis 8 h temperiert und anschließend silanisiert.

- 5 7. Verfahren zur Herstellung von Granulaten auf Basis von pyrogen hergestelltem Siliciumdioxid gemäß den Ansprüchen 1, 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid, vorzugsweise mittels Flammenhydrolyse aus Siliciumtetrachlorid hergestelltes Siliciumdioxid in Wasser dispergiert, sprühtrocknet, die erhaltenen Granulate gegebenenfalls bei einer Temperatur von 150 bis 1.100 °C während eines Zeitraumes von 1 bis 8 h tempert und/oder silanisiert.
8. Verwendung der Granulate gemäß den Ansprüchen 1, 3 und 5 als Katalysatorträger, insbesondere zur Herstellung von Polymerisationskatalysatoren.
- 10 9. Verwendung der Granulate gemäß den Ansprüchen 1, 3 und 5 als Katalysatorträger für die Herstellung von Katalysatoren zur Herstellung von Polyethylen.

15

20

25

30

35

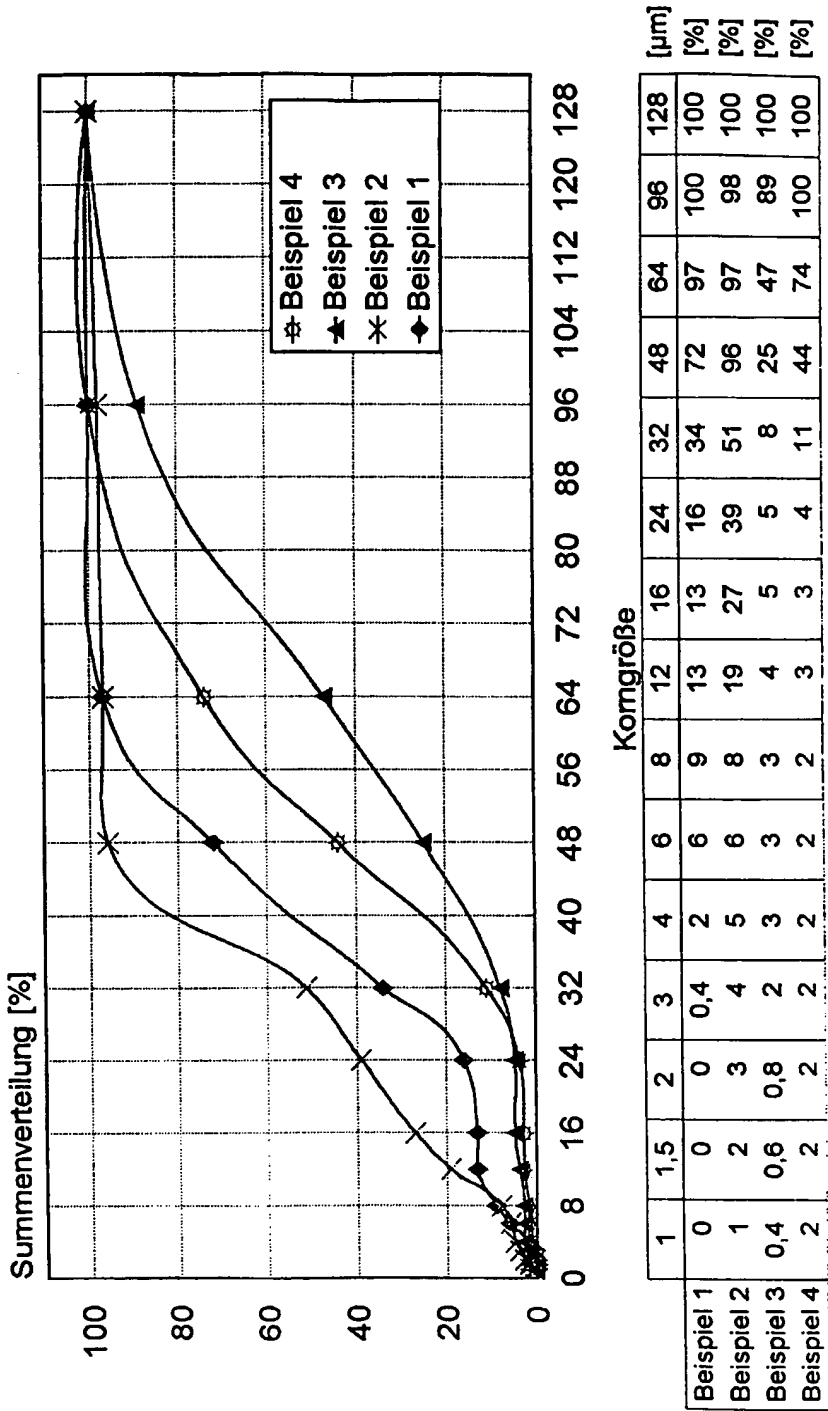
40

45

50

55

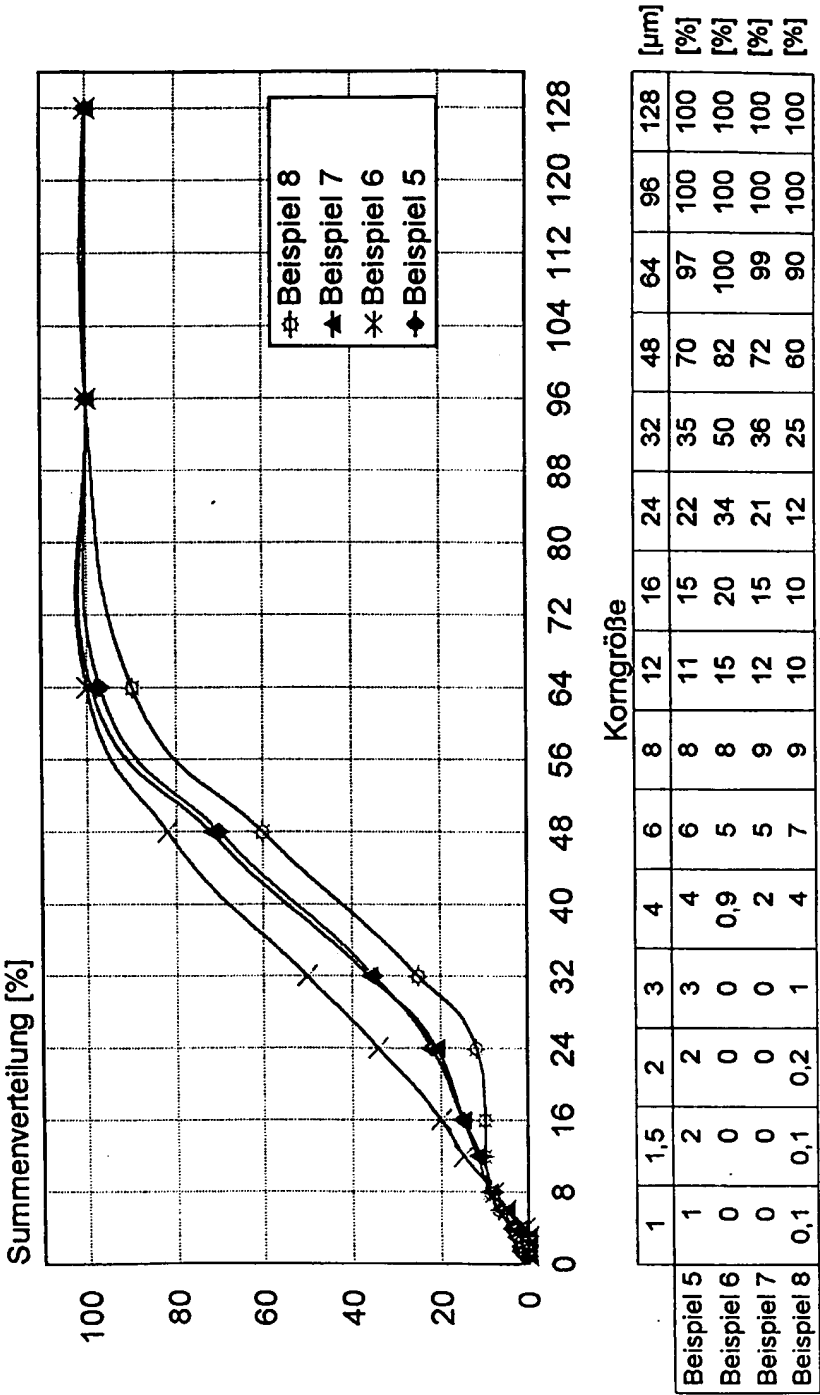
# Korngrößenverteilung Si-Oxid-Träger



Figur 1

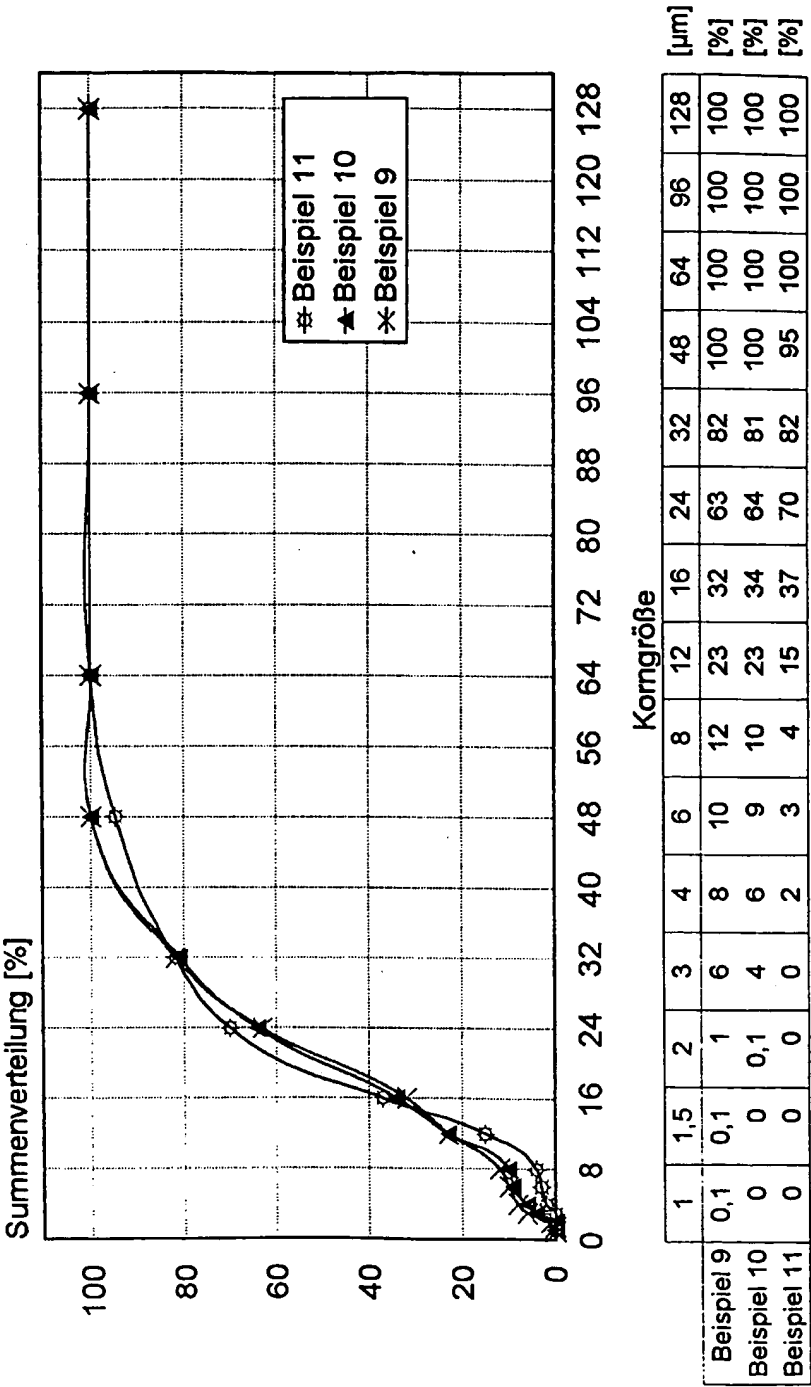


# Korngrößenverteilung Si-Oxid-Träger



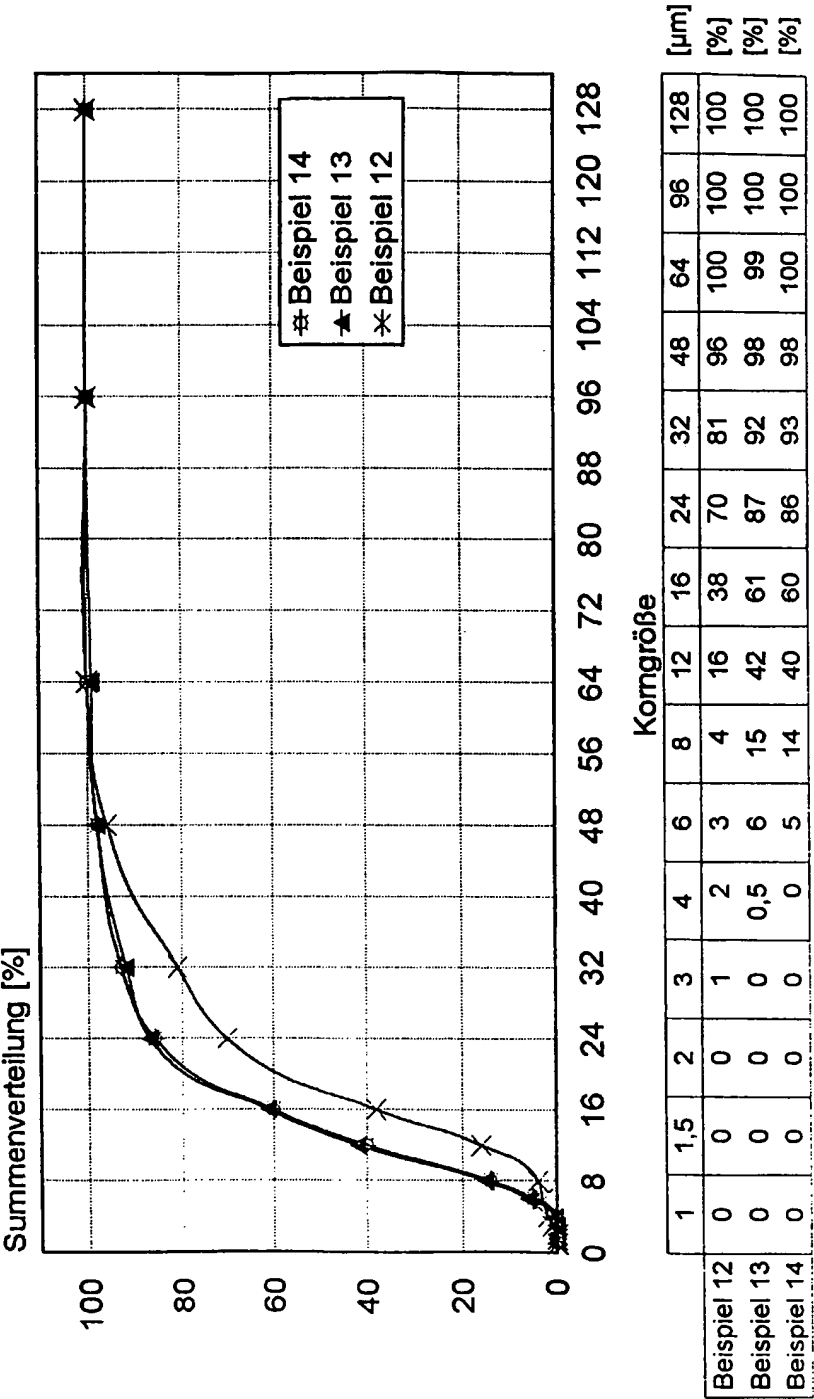
Figur 2

Korngrößenverteilung  
Si-Oxid-Träger



Figur 3

# Korngrößenverteilung Si-Oxid-Träger



Figur 4



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 10 1193

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A,D	DE-C-12 09 108 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER) * Anspruch 1; Beispiele 1,2 *	1,2	C01B33/18
A,D	EP-A-0 050 902 (STAMICARBON) 5.Mai 1982 * Beispiele 1,2 *	1,2	
A	DE-A-28 31 508 (STAMICARBON) 1.Februar 1979 * Anspruch 1 *	2	
A	EP-A-0 241 647 (DEGUSSA) 21.Oktober 1987 * Beispiel 12 *	2	
D	& DE-A-36 11 449		
A	US-A-2 993 809 (BUECHE ET AL) * Anspruch 1 *	2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierter	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
BERLIN	18.April 1996	Clement, J-P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1501 03/92 (P04C03)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**